

## VERIFICATION OF TRANSLATION


I, Shigeki Nakatsukasa, of 505-14, Ohjima, Kurashiki, Okayama, 710-0047  
Japan

declare as follows:

1. That I am well acquainted with both the English and Japanese languages,  
and
2. That the attached document is a true and correct translation made by me to  
the best of my knowledge and belief of:

Japanese patent publication No. 63-8448 published on January 14, 1988.

March 17, 2006  
(Date)

  
(Signature of Translator)

(12) Published patent application

(11) Publication number: 63-8448

(43) Date of Publication: January 14, 1988

(51) Int. CI. C08L 29/04

C08F 8/00

C08K 5/15

5/29

C08F 299/00

(54) Title of the invention: RESIN COMPOSITION

(21) Application number: 61-151949

(22) Date of filing: June 27, 1986

(72) Inventor: AKIYAMA, Mamoru 2-2-5-203, Minamiai,

Ibaraki-shi, Osaka

(72) Inventor: SHIGEMATSU, Sadao 6-3-58,

Tsukaguchihommachi, Amagasaki-shi Hyogo

(72) Inventor: MORIYAMA, Takamasa 9-303,

Senriyamahoshigaoka, Suita-shi, Osaka

(72) Inventor: AKAMATSU, Yoshimi 3-18-12, Shimosakabe,

Amagasaki-shi, Hyogo

(71) Applicant: Nippon Synthetic Chem. Ind. Co. LTD.

## SPECIFICATION

### 1. Title of the Invention

#### RESIN COMPOSITION

### 2. Claims

A resin composition comprising a vinyl alcohol resin and a compound having a functional group capable of being added to a hydroxyl group in the resin and having an allyl group, the compound being incorporated in the vinyl alcohol resin.

### 3. Detailed Description of the Invention

#### [Field of Industrial Application]

The present invention relates to a vinyl alcohol-based resin composition from which molded articles, films, sheet and coating agents can be obtained which have particularly improved water resistance or excellent gas barrier property and dimension stability.

#### [Prior Art]

Vinyl alcohol resins, e.g. saponification products of ethylene-vinyl acetate copolymers (henceforth, abbreviated as "EVOH") and polyvinyl alcohol resins (henceforth, abbreviated as "PVA resins") are used for various types of molding because of their superior gas barrier properties, especially barrier property to oxygen. In particular, EVOH is widely used for various types of packaging materials

typically for foods, multilayer laminated films, containers, bottles and engineering plastics for machine components, electric appliances and the like because it is excellent not only in the aforementioned properties but also in mechanical performance such as impact strength and tensile strength, solvent resistance, chemical resistance, odor retention, oil resistance and non-electrostatic property and the like.

However, such vinyl alcohol-based resins are generally inferior in water resistance and have a drawback inherent thereto in that the oxygen barrier property decreases rapidly in highly humid atmosphere.

Therefore, such a drawback has heretofore been compensated with merits of another resin, for example by laminating excellent water resistant resin, e.g. polyolefin resin. Of course, in such means, because the adhesiveness between both resin is extremely bad, there will arise another technique problem, namely, improvement in adhesiveness by use of an adhesive such as carboxylic acid (anhydride)-modified polyolefin resin or make the polarities of the resins close. In most of the practical cases, however, one tries to solve the problem regarding the water resistance of vinyl alcohol-based resin by that method in the present situation. (For example, JP 60-24945 A and JP 60-25748 A)

#### [Problems to Be Solved by the Invention]

However, there are many occasions where the method mentioned above can not be practically used. For example, in applications where the surface of a molded article is coated with vinyl alcohol-based resin, the resin itself is required to be water resistant because the resin layer will come into direct contact with the air.

#### [Means for Solving the Problems]

In light of such circumstances, the present inventors made various investigations basically for imparting water resistance to vinyl alcohol-based resins and as a result have reached the present invention. The gist of the invention is in use of a resin composition including a vinyl alcohol resin and a compound having a functional group capable of being added to a hydroxyl group in the resin and having an allyl group, the compound being incorporated in the vinyl alcohol resin.

The resin composition of the present invention will be described in more detail below.

First, the vinyl alcohol-based resin for use in the present invention means a resin having vinyl alcohol units, namely, saponified vinyl acetate units. It can be expected that the water resistance of such resin is improved by

incorporation of a specific compound which will be described later. In practical use, however, because a resin is required to have the aforesaid characteristics e.g. gas barrier properties as well. Therefore, resins having therein at least 20 mol% of vinyl acetate, 80 mol% or more of which have been saponified are practically employed. Among such resins, EVOH or PVA resins are practical. Particularly in the case of EVOH, there is a tendency that not only water resistance but also other characteristics are improved. Therefore, EVOH is the most desirable resin for use.

Examples of EVOH include those having constitutions in which the ethylene content is from 20 to 80 mol%, preferably from 25 to 70 mol% and the degree of saponification of the vinyl acetate part is 90 mol% or more, preferably 97 mol% or more.

If the ethylene content is less than 20 mol%, the thermal stability will be poor and the melt moldability will be deteriorated, whereas if the ethylene content is more than 80 mol%, the oxygen barrier property will be deteriorated.

If the degree of saponification of the vinyl acetate parts is less than 90 mol%, the resin is less practical because its thermal stability will be poor and its physical properties such as oxygen barrier property, oil resistance

and water resistance will be deteriorated. The EVOH in the present invention may include, in addition to ethylene and vinyl acetate (or vinyl alcohol resulting from saponification of vinyl acetate), a small amount, namely, up to about 10 mol%, of third components such as an unsaturated carboxylic acid or its ester or salt, an unsaturated sulfonic acid or its salt, (meth)acrylamide, (meth)acrylonitrile, propylene, butene,  $\alpha$ -olefin such as  $\alpha$ -octene and  $\alpha$ -octadecene, and vinyl esters other than vinyl acetate.

The PVA resins may be typically, but are not restricted to, partial or complete saponification products of polyvinyl esters (namely, polyvinyl alcohols). Partial or complete saponification products of copolymers of vinyl acetate and monomers other than ethylene, and products resulting from further modification may be used depending on purpose. Example of the "other monomers" include  $\alpha$ -olefins having about 30 carbon atoms or less, unsaturated carboxylic acids or their esters or salts, unsaturated sulfonic acids or their salts, (meth)acrylamide and (meth)acrylonitrile. Examples of their post modification products include acetalized products, urethanized products, etherified products, esterified products and grafted products.

The compound having a functional group which is

capable of being added to hydroxyl groups in the aforesaid vinyl alcohol resin and also having an allyl group (henceforth, abbreviated simply as "a functional group-containing allyl compound") is most typically a compound having, as a functional group, a glycidyl group and/or an isocyanate group and also having an allyl group. Such a compound can be prepared, for example, by causing an epoxy compound and/or an isocyanate compound having a group capable of reacting with a hydroxyl group and an allyl etherified product of a polyhydric alcohol to react, if necessary, in the presence of a catalyst.

Typical examples of such compounds include: glycidyl allyl ether; products obtained by converting polyhydric alcohol-type polyglycidyl ethers into allyl ethers while leaving at least one epoxy group unchanged such as allyl ether of ethylene glycol diglycidyl ether, allyl ether of diethylene glycol diglycidyl ether, allyl ether of triethylene glycol diglycidyl ether, allyl ether of polyethylene glycol diglycidyl ether, allyl ether of propylene glycol diglycidyl ether, allyl ether of polypropylene glycol diglycidyl ether, allyl ether of butylene glycol diglycidyl ether, allyl ether of polybutylene glycol diglycidyl ether, allyl ether of neopentylglycol diglycidyl ether, allyl ether of 1,6-hexanediol diglycidyl ether, and allyl ether of bisphenol



A-type diglycidyl ether; or products obtained by converting polyvalent carboxylic acid-type polyglycidyl esters into allyl ethers while leaving at least one epoxy group unchanged such as allyl ether of diglycidyl oxalate, allyl ether of diglycidyl malonate, allyl ether of diglycidyl succinate, allyl ether of diglycidyl adipate, allyl ether of diglycidyl sebacate, allyl ether of diglycidyl phthalate, allyl ether of diglycidyl isophthalate, allyl ether of diglycidyl terephthalate, and allyl ether of diglycidyl cyclohexanedicarboxylate. In addition, allyl ethers of isocyanato compounds include monoallyl ether of tolylenediisocyanate, monoallyl ether of diphenylmethane-4,4-diisocyanate; allyl ether of 1,5-naphthylenediisocyanate; monoallyl ether of hexamethylene diisocyanate; monoallyl ether of isophorone diisocyanate; monoallyl ether of 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate; monoallyl ether of lysine diisocyanate; monoallyl ether of xylylene diisocyanate; mono- or di-allyl ether of triphenylmethane-4,4,4'-triisocyanate; monoallyl ether of 3,3'-bitolyene-4,4'-diisocyanate; monoallyl ether of 3,3'-dimethylphenylmethane-4,4'-diisocyanate; and monoallyl ether of sulfonyl diisocyanate.

As the allyl compound to be used for the allylation, an allyl ether product of a polyhydric alcohol having at least one hydroxyl group is generally used. It may

specifically be, but is not limited in the present invention to, glycerol monoallyl ether, trimethylolpropane diallyl ether, trimethylolethane monoallyl ether, trimethylolethane diallyl ether, pentaerythritol diallyl ether, pentaerythritol triallyl ether, 1,2,6-hexanetriol monoallyl ether, 1,2,6-hexanetriol diallyl ether, sorbitan monoallyl ether and sorbitan diallyl ether.

The present invention uses the aforesaid functional group-containing allyl compound. The functional group in this type of compound must be a group having a property to undergo an addition reaction to a hydroxyl group in a vinyl alcohol resin. In other words, a compound which is liable to undergo a condensation reaction such as an allyl halide can not be used, because its use will result in generation of a halide, for example, hydrochloric acid (or its gas), during molding or other time.

A functional group-containing allyl compound obtained through the reaction of the above-mentioned compounds will be incorporated into a vinyl alcohol resin in an amount of from 0.1 to 20% by weight, preferably from 0.5 to 15% by weight. If it is less than 0.1% by weight, an effect of improving water resistance will not be exerted. On the other hand, its use in an amount of more than 20% by weight easily causes gelation during molding and will deteriorate resulting molded articles, for example, many fish-eyes will

be formed in films.

The compound may be added at any time, but it is desirably added immediately before molding in view of the stability of the resin composition and the workability.

To the thus-obtained resin composition, various types of conventional additives, e.g. sensitizers, curing agents, curing accelerators, thermoplastic resin for modification, crosslinkable monomers, pigment, filler, abrasive, leveling agents, reinforcing materials and lubricant, may be added during its molding or at any other time depending on the purpose of the composition.

Typical examples of such auxiliaries are shown below.

Examples of the sensitizers include benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin isopropyl ether, benzyl diphenyl disulfide, tetramethyl thiuram monosulfide, azobisisobutyronitrile, dibenzyl, diacetyl, acetophenone, 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, 2,2-diethoxyacetophenone, benzophenone, 2-chlorothioxanthone and 2-methylthioxanthone.

Examples of the curing agents include methyl ethyl ketone peroxide, cyclohexanone peroxide, cumene hydroperoxide, benzoyl peroxide, dicumyl peroxide and tert-butyl perbenzoate.

Examples of the curing accelerators include metallic soap such as cobalt octenoate, cobalt naphthenate,

manganese octenoate and manganese naphthenate; amines such as methylaniline, dimethylaniline, diethylaniline, methyl-p-toluidine, dimethyl-p-toluidine, methyl- $\beta$ -hydroxyethylaniline and di- $\beta$ -hydroxyethyl-p-toluidine; or their salts of hydrochloric acid, acetic acid, sulfuric acid, phosphoric acid or the like.

Examples of the thermoplastic resins include various types of polyolefin resins such as high-density, medium-density or low-density homopolymers such as polyethylene, polypropylene polybutene and polypentene; ethylene-propylene copolymers; copolymers composed mainly of ethylene or propylene and  $\alpha$ -olefin having from 2 to about 20 carbon atoms such as 1-butene, 1-hexene; olefin-vinyl acetate copolymers having constitutions with a content of olefin, e.g. ethylene or propylene, of 90 mol% or more, which constitutions being relatively similar to that of polyolefin; various polyolefin-based resins such as olefin-(meth)acrylic ester copolymers; graft-modified polyolefins resulting from modification of the aforesaid polyolefin-based resins with unsaturated carboxyl group or the like; polyamide resins such as Nylon-6 and Nylon-6,6; vinyl chloride-based resins; vinylidene chloride-based resins; acryl resins; acrylamide-based resins; styrene-based resins; vinyl ester resins; polyester resins; polyester elastomers; polyurethane elastomers; polycarbonates;

chlorinated polyethylene resins; and chlorinated polypropylene resins.

Examples of the crosslinkable monomers include unsaturated monomers having a functional group such as acrylates, methacrylates, glycidyl methacrylate, 2-hydroxy methacrylate glycidyl ether, trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropane trimethacrylate and diethylene glycol diacrylate.

Pigments include titanium white, cyanine blue, cream yellow, watching red, colcother, carbon black, aniline black, manganese blue, iron black, ultramarine blue, hanza red, chromium yellow, chromium green, and the like.

Fillers include calcium carbonate, kaolin, clay, talc, mica, alumina, asbestos powder, silica fine powder, barium sulfate, lithopone, gypsum, pearlite and the like.

Abrasives include zinc stearate, fine powder talc, and the like. Leveling agents include silicone, xylene, methanol, ethanol, butanol, acetone, methyl isobutyl ketone, methyl ethyl ketone, cellosolves, diacetone alcohols and the like. Reinforcing materials include glass fiber, carbon fiber and the like. Lubricants include low molecular weight polypropylene, paraffin, amides, epoxides and the like.

The resin composition of the present invention in which additives have been incorporated depending on the purpose is particularly superior in water resistance and

gas barrier properties. Therefore, in some cases, it is converted into film, sheet or a molded article, or it may be used as a coating agent or paint by being coated in the form of solution to the surface of a film, sheet or molded article formed from substrate such as other plastic or metal. Conditions used in such cases are described below. It should be noted that the present invention is not restricted to the description.

#### Molding of the resin composition itself

A functional group-containing allyl compound and, if necessary, other additives are added to and mixed with a vinyl alcohol-based resin powder in a Henschel mixer, a tumbler or the like. Then, a proper method is used, for example, the resin composition is supplied to an extruder and then immediately subjected to intended molding or the resin composition is pelletized and then subjected to intended molding.

The temperature condition during the melt molding is desirably adjusted to about 170-250°C.

In the melt molding, a functional group in a functional group-containing allyl compound and a hydroxyl group in a vinyl alcohol-based resin undergo an addition reaction, resulting in formation of vinyl alcohol-based resin having allyl ether group. There is no problem with respect to the melt molding time because it is normally 10

minutes at longest and generally up to 5 minutes. If too much time is needed, a resulting allyl ether group will also react to cause gelation in a molding machine. Therefore, it is desirable to finish the molding step within 20 minutes at longest.

The melt molding may be carried out by any method, for example, injection molding, compression molding and extrusion forming. Examples of the extrusion molding include the T-die method, hollow molding, pipe extrusion, filament extrusion, deformed die extrusion and inflation. The molded article may have any form, for example, pellet, film, sheet, tape, bottle, pipe, filament and deformed extrudate. In addition, multilayer laminates composed of the molded article and another resin are also important.

Examples of the resin for lamination include homo- or copolymers of olefin including low density polyethylene, medium density polyethylene, high density polyethylene, ethylene- vinyl acetate copolymers, ionomers, ethylene- $\alpha$ -olefin ( $\alpha$ -olefin having 3-20 carbon atoms) copolymers, ethylene-acrylate copolymers, polypropylene, propylene- $\alpha$ -olefin ( $\alpha$ -olefin having 4-20 carbon atoms) copolymers, polybutene and polypentene; or polyolefin resin in a broad sense including polymers obtained by graft modification of such homo- or copolymers of olefin with an unsaturated carboxylic acid or its ester; polyester resin, polyamide

resin, copolymerized polyamide resin, vinyl chloride-based resin, vinylidene chloride-based resin, acrylic resin, acrylamide resin, vinyl ester resin, polyester resin, polyester elastomer, polyurethane elastomer, polycarbonate, chlorinated polyethylene resin and chlorinated polypropylene resin. Co-extrusion with a saponification product of an ethylene-vinyl acetate copolymer having a different composition may be available.

Regarding the layer constitution, when a layer of the EVOH resin composition of the present invention is denoted by A ( $A_1, A_2, \dots$ ), a layer of thermoplastic resin is denoted by B ( $B_1, B_2, \dots$ ) and an adhesive layer which is optionally formed is denoted by C, not only a bilayer structure represented by A/B but any constitution is available such as A/B/A, B/A/B,  $B_1/B_2/A$ ,  $B/A_1/A_2$ , A/B/A/B/A,  $A_2/A_1/B/A_1/A_2$ , A/C/B, A/C/B/C/A, B/C/A/C/B and A/C/B/C/A/C/B/C/A if the product is in a shape of film, sheet or bottle. If in the case of filament form, any combination is available, for example, A and B are in a bimetal type, core (A)-sheath (B) type, core (B)-sheath (A) type, or eccentric core-sheath type. In some cases, to any one or both of the aforesaid A and B, another resin may be blended or a resin capable of improving the adhesiveness between both resins may be added.

When the thus-prepared monolayer or laminated molded article is cured in the air, allyl ether groups in the



resin are further crosslinked internally. Therefore, the intended purpose, namely the improvement in water resistance, can be attained. In order to promote the internal crosslinking to achieve better physical properties, it is desirable to carry out a post treatment by means of heat curing or irradiation of light such as ultraviolet light, electron beam or the like. In the case of thermal curing, though there are some differences depending on the form of molded articles, the surface of a molded article is heated normally to 50-120°C, preferably 60-100°C for a time from 10 seconds to 30 minutes with hot air. On the other hand, when using light irradiation, the irradiation time will vary depending on various conditions such as the thickness of the molded articles and the type of light source. In use of a high-pressure mercury-vapor lamp, a carbon arc lamp, a xenon lamp, a metal halide lamp, a chemical lamp, a black light, etc., the irradiation may be continued for several minutes at longest, normally up to one minute, and in some cases up to one second. In view of such efficiency, the light irradiation is the most useful means.

#### Applying as a coating agent onto other molded articles

When coating, the resin composition is normally used by being dissolved or dispersed in conventional vinyl

alcohol-based solvent. As the solvent, lower alcohols, e.g. methanol, ethanol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol and benzyl alcohol; their mixtures with water (B); and mixed solutions prepared by addition of formic acid, acetic acid or their esters, e.g. methyl esters, ethyl esters, propyl esters and butyl esters, or dimethyl sulfoxide, N-methylpyrrolidone (C) to the aforesaid mixtures are employed most desirably. The mixing composition (in weight) is  $(A)/(B) = 10/90 - 90/10$ , preferably  $30/70 - 70/30$ . In the most desirable case, namely in further use of (C), (C) is mixed so that its amount be from 2 to 85% by weight, preferably 5 to 40% by weight, based on the combined weight of (A) and (B). Even when a mixed (A)/(B) solvent is used, a coating film with good water resistance can be produced. However, the (A)/(B)/(C) system is better in the stability of a resin solution, the transparency of the coating film, etc. In the case of PVA resins, use of a solvent composed only of water is also available.

In the present invention, the substrate to which the resin composition is to be applied is not particularly restricted and may be, for example, films, sheet, hollow containers of various types of plastics such as polyethylene, polypropylene, polyester, polystyrene and

polyvinyl chloride; or paper; cellophane; cellulose acetate; natural rubber; synthetic rubber; metal, etc. Such a substrate desirably has a thickness of approximately from 10 to 1000  $\mu$ . In the present invention, a laminate obtained by application of the resin composition onto such a substrate is normally used in its original form as a wrapping or packaging material. However, if needed, the coating film may be used in the form of a monolayer film or sheet after being peeled from the substrate.

For the coating, any conventional method may be used, for example, roller coating, spray coating and dip coating.

Depending on the type of a substrate, surface oxidation, flaming, anchor coating, primer treatment, or the like may be optionally applied to the substrate in order to improve the adhesiveness to the resin composition.

As an anchoring agent, polyurethane compounds, polyester isocyanate compound, and the like are suitably used. The anchor coat layer practically has a thickness of approximately from 0.05 to 3  $\mu$ .

Drying is carried out after the application of a solution of the resin composition to a substrate. The drying temperature is from 30 to 150°C, preferably from 50 to 120°C. Drying can be achieved by heating at the aforesaid temperature for from about 3 seconds to about 5 minutes.

When conducting solution coating, it is possible to obtain a more favorable result with respect to the physical properties of molded articles by light irradiation rather than by conducting the drying for a long time for the internal crosslinking of allyl ether groups, in other words, causing the allyl ether groups to react by further heating.

Molded articles in various forms produced by melt molding or solution coating as described above may optionally be subjected to cooling, rolling, uniaxially or biaxially stretching, printing, dry laminating, solution or melt coating, processing to form bags, deep drawing, processing to form boxes, tubing, splitting or the like.

#### [Effect]

Use of the resin composition of the present invention can greatly improve the water resistance, which has been believed to be the biggest drawback of vinyl alcohol-based resins. As a result, the resins come to maintain their excellent gas barrier properties even under highly humid conditions. Of course, molded articles produced from the resin composition are excellent also in other properties.

#### [Operation]

As described above in detail, the resin composition of the present invention is useful for producing molded

articles such as various types of wrapping films, containers, bottles, food trays and sheets, for example, for food wrapping; and various types of machine components. It can also be applied for extrusion coating of metal, paper or plastics and also be applied widely to applications other than molded articles, for example, water resistant adhesive and building material.

[EXAMPLES]

The composition of the present invention will be illustrated by way of Examples below. The "part(s)" as used hereinafter is based on weight unless otherwise stated.

Vinyl alcohol-based resin used

(A-1): EVOH having an ethylene content of 40 mol%, a degree of saponification of vinyl acetate components of 99.0 mol% and a melt index (MI) at 210°C (hereafter, the same condition was used) of 3.4

(A-2): EVOH having an ethylene content of 25 mol%, a degree of saponification of vinyl acetate components of 99.2 mol% and an MI of 3.6

(A-3): EVOH having an ethylene content of 55 mol%, a degree of saponification of vinyl acetate components of 98.3 mol% and an MI of 25

Functional group-containing allyl compound used

(B-1): Trimethylolpropane diallyl ether mono adduct of isophorone diisocyanate

(B-2): Pentaerythritol triaryl ether mono adduct of isophorone diisocyanate

(B-3): Glycerol diallyl ether mono adduct of 2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate

(B-4): Glycidyl allyl ether

(B-5): Ethylene glycol glycidyl allyl ether

#### Example 1 (Example of melting molding)

To 100 parts of resin (A-1), 0.5 part, 1.0 part, 2.0 parts or 5.0 parts of allyl compound (B-1) and 0.15 part of benzoin isopropyl ether (henceforth, abbreviated as "BIPE") were mixed. Then, melt extrusion was carried out under the following conditions to produce a film molded article (thickness: 30  $\mu$ ). The molding needed 4 minutes/Kg. No gelation or other troubles assumed to be caused by the addition of the allyl compound were observed.

#### ○ Molding conditions

Extruder: 40 mm $\phi$  Extruder

Screw: L/D = 28, compression ratio = 3.2

Die: Fish tail die

Extrusion temperature: Front end of cylinder: 230°C

Die: 200°C

Screw speed: 30 rpm

The above-mentioned film was irradiated with ultraviolet radiation from a distance of 10 cm from a high-pressure mercury-vapor lamp (80W/cm) for five seconds.

The thus-produced film was evaluated and measured for its water resistance (the moisture absorption rate at 20°C, 95%RH was measured), oxygen barrier property (measured at 20°C, 96%RH and at 20°C, dry condition), and hot water fusion temperature.

The results are shown in Table 1.

In addition, as comparative examples, the performances of film prepared in the same manner except omitting the addition of (B-1) used in the above example are also shown.

Resin compositions composed of appropriate combinations of vinyl alcohol-based resins (A-1) through (A-3) and functional group-containing allyl compounds (B-1) through (B-5) were used (the amount of an allyl compound compounded was 5% by weight based on a resin). Depending on the film treatment (light irradiation, heating, or leaving to stand at normal temperature), the aforesaid BIPE (for light irradiation) or a mixture of cobalt octenoate (Octex Co, containing 8% cobalt, manufactured by Nihon Kagaku Sangyo Co., Ltd.) and methyl ethyl ketone peroxide (PERMEK-N, manufactured by NOF Corp.) (for heating or

leaving to stand at normal temperature) was added in an amount of 0.15% by weight to the resin compositions and films were produced in a manner similar to that mentioned previously.

The films were treated under the following conditions and then its performance was evaluated.

Light irradiation: the same as that mentioned above.

Heating: Hot air was applied for 15 minutes while the film temperature was kept to 60-70°C.

Normal temperature: A film was left to stand for seven days in an atmosphere of 20°C and 60%RH.

The results are shown in Table 2.

Table 1

	Resin composition of the present invention				Comparative Example
$[(B-1)/(A-1)] \times 100$	0.5	1.0	2.0	5.0	-
· Moisture absorption rate (moisture absorptivity: % by weight)					
1 day	0.5	0.4	0.3	0.2	0.6
3 days	1.0	0.8	0.6	0.4	1.5
7 days	1.5	1.3	1.0	0.7	2.1
· Oxygen barrier property (*)					
96 %RH	7.3	6.8	5.9	4.1	8.2
Dry condition	0.6	0.8	1.1	1.4	0.5
· Hot water fusion temperature (°C)	95	95	96	98	92

\* The unit of the oxygen barrier property is "g/m<sup>2</sup>·24hr".

(The same in the following tables.)



Table 2

Combination of resin compositions	A-1 B-1	A-1 B-2	A-1 B-2	A-1 B-4	A-2 B-1	A-2 B-1	A-2 B-3	A-2 B-5
Film treating means	Heating	Light	Heating	Light	Light	Normal temperature	Light	Light
Moisture absorption rate (moisture absorptivity: % by weight)								
1 day	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
3 days	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.05	0.05
7 days	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.05	0.07	0.07
Oxygen barrier property (*)								
96 %RH	21	20	23	26	22	21	25	23
Dry condition	7.0	6.8	7.1	7.3	5.2	5.1	5.3	5.4

#### Example 2 (Example of solution coating)

To 90 parts of a mixed solvent including 30% of water, 50% of isopropyl alcohol and 20% of formic acid, a mixture of 100 parts of vinyl alcohol-based resin (A-1) and 5 parts of functional group-containing allyl compound (B-4) was added and the resultant was stirred at 40-50°C for about 1 hour to yield a transparent solution. On the other hand, to a polyethylene terephthalate film having a thickness of 50  $\mu$ , an anchor coat treatment in a thickness of 3  $\mu$  was applied using an urethane compound solution including 100 parts of polyurethane adhesive, 6.5 parts of curing agent and 900 parts of ethyl acetate.

The thus-treated film was immersed in the aforesaid coating solution at a temperature of 25°C and then immediately dried at 70°C for 2 minutes. Thus, a coating film (thickness: 5  $\mu$ ) of a saponification product of ethylene-vinyl acetate copolymer was formed, the coating film having a water content of 1.3%, an isopropyl alcohol content of 0.1% and a formic acid content of 0.2%.

The laminate was irradiated with ultraviolet radiation from a distance of 10 cm from a high-pressure mercury-vapor lamp (80W/cm) for five seconds.

The resulting laminate film had a transparency characterized by a haze value of 16% (the haze values of the substrate was 14%, which was measured according to ASTM

D1003-52) and the surface properties thereof were also good.

The water resistance, gas barrier property and hot water fusion temperature were also evaluated and measured. The results are shown in Table 3.

In a manner similar to that mentioned above, coating films were formed each on a polyethylene terephthalate film by appropriately combining 100 parts of vinyl alcohol-based resins (A-1) through (A-3) and 5 parts of functional group-containing allyl compounds (B-4) and (B-5) in the same manner as above using the solvents shown in Table 3. The coated films were irradiated with ultraviolet light to yield laminated films.

The films also had very good transparency.

The measurements of water resistance, gas barrier property and hot water fusion temperature are shown in Table 3.

Table 3

Combination of resin compositions	A-1 B-4	A-2 B-5	A-3 B-4
Solvent used (composition weight ratio)	water/IPA/ formic acid (30/55/15)	water/ t-BuOH/DMS (35/55/10)	water/IPA (40/60)
Moisture absorption rate (moisture absorptivity: % by weight)			
1 day	0.01	0.02	0.01
3 days	0.02	0.03	0.02
7 days	0.04	0.05	0.03
Oxygen barrier property			
96 %RH	22	21	15.4
Dry condition	7.2	5.0	11.3

## \* Explanation of abbreviations

IPA: isopropyl alcohol

t-BuOH: tert-butyl alcohol

DMS: dimethylsulfoxide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-8448

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月14日

C 08 L 29/04

LDM

8620-4J

C 08 F 8/00

MJD

7167-4J

C 08 K 5/15

CAF

// C 08 F 299/00

CAF

MRN

7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-151949

⑰ 出 願 昭61(1986)6月27日

⑱ 発 明 者 秋 山 護 大阪府茨木市南安威2-2-5-203

⑱ 発 明 者 重 松 貞 夫 兵庫県尼崎市塚口本町6-3-58

⑱ 発 明 者 守 山 隆 雅 大阪府吹田市千里山星ヶ丘9-303

⑱ 発 明 者 赤 松 吉 美 兵庫県尼崎市下坂部3-18-12

⑰ 出 願 人 日本合成化学工業株式 大阪府大阪市北区野崎町9番6号  
会社

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ビニルアルコール系樹脂に、該樹脂中の水酸基に付加可能な官能基及びアシル基を有する化合物を配合してなる樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は特に耐水性が向上し、又気体遮断性、寸法安定性に優れた成形物、フィルム、シート、コーティング剤が得られるビニルアルコール系の樹脂組成物に関するものである。

[従来の技術]

ビニルアルコール系樹脂、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(以下EVOHと略記する)やポリビニルアルコール系の樹脂(以下PVA系樹脂と略す)は

気体遮断性、特に酸素に対して優れた遮断性を有するので各種成形用に利用されている。なかでもEVOHはかかる性質以外に衝撃強度、引張強度などの機械的性能、耐溶剤性、耐薬品性、保香性、耐油性、更には非帯電性等にも非常に優れているので、食品用を始めとする各種包装材料、多層積層フィルム、容器、ビンの他、機械部品、電気器具用のエンジニアリングプラスチックなどに広汎に使用されているものである。

しかしながら、これらビニルアルコール系樹脂は一般に耐水性に劣り、高湿度雰囲気下においては急激に酸素遮断性が低下するという該樹脂特有の欠点がある。

このため従来は耐水性に優れた樹脂、例えばポリオレフィン系樹脂を積層する如き、他の樹脂の長所でその欠点を補うことが行なわれている。勿論、かかる手段においては両樹脂はきわめて接着性が悪いので、(無水)カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂などの接着剤を使用することにより、あるいは樹脂そのものの極性を互いに近づけることにより、接着性を改善しようとするという別の技術課題が提起されるわけではあるが、実用上の大部分はこの方法でビニルアルコール系樹脂の耐水性の問題

を解決しようとしているのが現状である。(例えば特開昭60-24945号公報、特開昭60-25748号公報など)。

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、実際には上記の如き方法が採用できない場合も少なく、例えば成形物の表面にビニルアルコール系樹脂を被覆積層する様な用途においては、該樹脂層が直接外気と接触するわけであるから、かかる際には樹脂自身に耐水性のあることが求められるのである。

【問題点を解決するための手段】

しかして本発明者らはかかる状況に鑑みて、ビニルアルコール系樹脂自身に耐水性を付与することを基本にして、種々検討を行った結果本願に到達したもので、その要旨とするところは、ビニルアルコール系樹脂に、該樹脂中の水酸基に付加可能な官能基及びアリル基を有する化合物を配合してなる樹脂組成物を使用するものである。

以下、本発明の樹脂組成物について更に詳細に説明する。

まず本発明において用いるビニルアルコール系樹脂とは、樹脂中にビニルアルコール単位、即ちケン化された

EVOHにはエチレンと酢酸ビニル(あるいはそれをケン化したビニルアルコール)のほかに不飽和カルボン酸又はそのエステル又は塩、不飽和スルホン酸又はその塩、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、プロピレン、ブテン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -オクタデセンなどの $\alpha$ -オレフィン、酢酸ビニル以外のビニルエステルなどの第3成分を10モル%程度以下の少量含んでいてもよい。

PVA系樹脂としてはポリビニルエステルの部分ケン化物又は完全ケン化物(即ちポリビニルアルコール)が代表的であるが、これに限らず、酢酸ビニルとエチレン以外の他のモノマーとの共重合体の部分又は完全ケン化物、更にはこの後変性物も目的に応じて使用することができる。他のモノマーとしては炭素数30程度以下の $\alpha$ -オレフィン、不飽和カルボン酸又はそのエステル・塩、不飽和スルホン酸又はその塩、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられ、後変性物としてはアセタール化物、ウレタン化物、エーテル化物、エステル化物、グラフト化物などが例示される。

上記ビニルアルコール系樹脂中の水酸基に付加可能な

酢酸ビニル単位を少くとも一部含有する樹脂を意味し、かかる樹脂であれば後述する特定化合物を配合することにより、耐水性の向上を期待できるが、実用上は前記した如き諸性能、例えば気体遮断性等を兼ね備えていることが要求されるので、實際上酢酸ビニルを樹脂中に少くとも20モル%含有し、かつその80モル%以上をケン化したものが使用される。かかる中でも前記した如きEVOH又はPVA系樹脂が実用的であり、特にEVOHにおいては耐水性の向上ばかりでなく、他の諸性能が一段と向上する傾向が認められ、最も好ましい対象樹脂である。

EVOHとしてはエチレン含量20~80モル%、好ましくは25~70モル%、酢酸ビニル部分のケン化度90モル%以上、好ましくは97モル%以上の組成を有するものがあげられる。エチレン含量20モル%未満では熱安定性が悪く、熔融成形性が低下し、エチレン含量が80モル%を超える時は酸素遮断性が低下する。

酢酸ビニル部分のケン化度が90モル%未満では熱安定性が不良であり、又酸素遮断性、耐油性、耐水性等の物性が低下するので実用性に乏しい。尚本発明における

官能基及びアリル基を有する化合物(以下単に官能基含有アリル化合物と略す)とは最も代表的には官能基としてグリシジル基及び/又はイソシアナート基を有し、かつアリル基を有する化合物である。かかる化合物は例えば水酸基と反応し得る基を有するエポキシ系化合物及び/又はイソシアナート系化合物を多価アルコールのアリルエーテル化物を必要ならば触媒の存在下に反応させることにより得られる。

該化合物の代表的な例としてはグリシジルアリルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテルのアリルエーテル化物、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルのアリルエーテル化物、トリエチレングリコールジグリシジルエーテルのアリルエーテル化物、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルのアリルエーテル化物、プロピレングリコールジグリシジルエーテルのアリルエーテル化物、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルのアリルエーテル化物、ブチレングリコールジグリシジルエーテルのアリルエーテル化物、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテルのアリルエーテル化物、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル

のアリルエーテル化物、1・6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルのアリルエーテル化物、ビスフェノールA型ジグリシジルエーテルのアリルエーテル化物等の多価アルコール型ポリグリシジルエーテルの少くとも1個のエポキシ基を残してアリルエーテル化したもの、あるいはシュウ酸ジグリシジルエステルのアリルエーテル化物、マロン酸ジグリシジルエステルのアリルエーテル化物、コハク酸ジグリシジルエステルのアリルエーテル化物、アジピン酸ジグリシジルエステルのアリルエーテル化物、セバシン酸ジグリシジルエステルのアリルエーテル化物、フタル酸ジグリシジルエステルのアリルエーテル化物、イソフタル酸ジグリシジルエステルのアリルエーテル化物、テレフタル酸ジグリシジルエステルのアリルエーテル化物、シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステルのアリルエーテル化物等の多価カルボン酸型ポリグリシジルエステルの少くとも1個のエポキシ基を残してアリルエーテル化したもの等が例示される。又、イソシアナート系化合物のアリルエーテル化物としてはトリレンジイソシアナートのモノアリルエーテル化物、ジフェニルメタン-4・4'-ジイソシアナートのモノ

リトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1・2・6-ヘキサントリオールモノアリルエーテル、1・2・6-ヘキサントリオールジアリルエーテル、ソルビタンモノアリルエーテル、ソルビタンジアリルエーテルなどが挙げられるが、本発明においてはこれらの化合物に限定されるわけではない。

本発明では上記の如き官能基含有アリル化合物を用いるものであるが、かかる化合物の必須条件として前述の如く、該化合物中の官能基はビニルアルコール系樹脂中の水酸基と付加反応をする性質のものでなければならない。つまり例えばアリルハライド等の縮合反応をする化合物を用いた場合、成形時あるいはその他の時期にハロゲン化物、例えば塩酸(又はそのガス)が発生するので用いることができないのである。

上記化合物の反応により、得られる官能基含有アリル化合物はビニルアルコール系樹脂に対し、0.1~20重量%、好ましくは0.5~15重量%配合される。0.1重量%より少ないと耐水性改善の効果は得られず、又20重量%より多いと成形時にゲル化が起り易く、また得られる成形物も例えばフィルムなどではフィッシュ

ノアリルエーテル化物、1・5-ナフチレンジイソシアナートのアリルエーテル化物、ヘキサメチレンジイソシアナートのモノアリルエーテル化物、イソホロンジイソシアナートのモノアリルエーテル化物、2・2・4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートのモノアリルエーテル化物、リジンジイソシアナートのモノアリルエーテル化物、キシリレンジイソシアナートのモノアリルエーテル化物、トリフェニルメタン-4・4・4'-トリイソシアナートのモノ(またはジ)アリルエーテル化物、3・3'-ビトリレン-4・4'-ジイソシアナートのモノアリルエーテル化物、3・3'-ジメチルフェニルメタン-4・4'-ジイソシアナートのモノアリルエーテル化物、スルフォニルジイソシアナートのモノアリルエーテル化物等が挙げられる。

上記のアリル化用に使われるアリル化合物としては、一般に少くとも1個の水酸基を有する多価アルコールのアリルエーテル化物が用いられる。具体的にはグリセリンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパングアリルエーテル、トリメチロールエタンモノアリルエーテル、トリメチロールエタングアリルエーテル、ペンタエリス

アイが多くなって品質低下の要因となる。

該化合物の配合時期は任意であるが、樹脂組成物の安定性、操作性を考慮してなるべく成形の直前に配合することが好ましい。

かくして得られる樹脂組成物には成形時又はその他の任意の時点でその目的に応じて他の公知の各種添加剤、例えば増感剤、硬化剤、硬化促進剤、改質用熱可塑性樹脂、架橋性モノマー、顔料、充填剤、研削剤、レベリング剤、補強剤、滑剤などを適宜配合することができる。

かかる助剤の代表例を次に示す。

増感剤としては例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジフェニルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ジベンジル、ジアセチル、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントンなど。

硬化剤としては、メチルエチルケトンパーオキシド、

シクロヘキサノンパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1-ブチルパーベンゾエートなど。

硬化促進剤としては、オクテン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクテン酸マンガン、ナフテン酸マンガンなどの金属セッケンや、メチルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、メチル- $\rho$ -ートルイジン、ジメチル- $\rho$ -ートルイジン、メチル- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、ジ- $\beta$ -ヒドロキシエチル- $\rho$ -ートルイジンなどのアミン又はその塩酸、酢酸、硫酸、リン酸などの塩。

熱可塑性樹脂としては高密度、中密度、低密度の各種ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン等の単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン又はプロピレンを主体として1-ブテン、1-ヘキセン等の炭素数2~20程度の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、更にエチレン又はプロピレン等のオレフィンの含量が90モル%以上である比較的ポリオレフィンに近い組成を有するオレフィン-酢酸ビニル共重合体、オレフィン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等の各種

リン、クレー、タルク、マイカ、アルミナ、アスベスト粉、微粉シリカ、硫酸バリウム、リトボン、石コウ、バーライトなど)、研削剤(ステアリン酸亜鉛、微粉タルクなど)、レベリング剤(シリコーン、キシレン、メタノール、エタノール、ブタノール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、セロソルブ類、ジアセトンアルコールなど)、補強剤(ガラス繊維、炭素繊維など)、滑剤(低分子量ポリプロピレン、パラフィン、アマイド系、エポキシ系など)。

上記の如き目的に応じて添加助剤を添加された本発明の樹脂組成物は、耐水性及び気体遮断性等に特に優れているのでかかる特徴を生かしてそれ自身でフィルム、シート、成形品となる場合と、他のプラスチック又は金属などを基材とするフィルム、シート、成形品の表面に溶剤コーティングして被覆剤、又は塗料として使用する方法がある。かかる場合の条件について次に述べる。但し本発明はこれらの記述に限定されるものではない。

#### 樹脂組成物自身を成形する場合

ビニルアルコール系樹脂の粉末にヘンシェルミキサー、タンブラー等で官能基含有アリル化合物、並びに必要に

ポリオレフィン系樹脂、又はこれらを不飽和カルボキシル基等でグラフト変性したグラフト変性ポリオレフィン、ナイロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、スチレン系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂及びポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリカーボネート、塩素化ポリエチレン系樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂など。

架橋性モノマーとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、メタクリル酸グリシジル、2-ヒドロキシメタクリレートグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、その他の官能基を有する不飽和モノマー。

その他顔料(チタン白、シアニンプルー、クリームイエロー、ウォッチングレッド、ベンガラ、カーボンブラック、アニリンブラック、マンガンプルー、鉄黒、ウルトラマリンブルー、ハンザレッド、クロームイエロー、クロームグリーンなど)、充填剤(炭酸カルシウム、カオ

ルチン、その他)の助剤を配合・混合撹拌する。その後、該樹脂組成物を押出機に供給してそのまま目的の成形に供したり、又は一旦これをペレット化してから目的の成形に供する等、適宜好適な手段が採用される。

溶融成形に際しての温度条件としては約170~250℃とするのが望ましい。

溶融成形法においては、かかる溶融時に官能基含有アリル化合物の官能基とビニルアルコール系樹脂中の水酸基とが付加反応して、アリルエーテル基を有するビニルアルコール系樹脂となるのである。尚、通常の溶融成形時間は長くて10分、一般に5分以内ですむので問題ないが、該時間に余りに長時間を要するとアリルエーテル基も反応して成形機内でゲル化を起す恐れがあるので長くとも20分以内に工程を終了することが望ましい。

溶融成形法としては射出成形法、圧縮成形法、押出成形法など任意の成形法が採用できる。このうち押出成形法としてはT-ダイ法、中空成形法、パイプ押出法、線条押出法、異型ダイ押出法、インフレーション法などがあげられる。成形物の形状は任意であり、ペレットはもとよりフィルム、シート、テープ、ボトル、パイプ、フ



フィラメント、異型断面押出物などのみならず、これと他の樹脂との多層積層物も重要である。

積層する場合の相手側樹脂としては低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン- $\alpha$ -オレフィン(炭素数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィン)共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン(炭素数 4~20 の  $\alpha$ -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンの単独又は共重合体、あるいはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変成したものなど広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、共重合ポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂及びポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリカーボネート、塩素化ポリエチレン系樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂などがあげられる。エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の中の組成の違うもの

後処理を行うことが望ましい。熱硬化の場合、成形品の形態によっても多少の差異はあるが、通常熱風、赤外線ランプなどによって、成形品面を 50~120℃、より好ましくは 60~100℃で 10 秒~30 分程度加熱する。一方光照射の手段による場合、照射時間は成形品の厚さ、光源の種類、その他の諸条件に影響されるが、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトなどを用いて、長くても数分、通常は 1 分以内、場合によっては 1 秒以下でも良く、かかる効率の点から光照射は最も有用な手段である。

#### コーティング剤として他の成形品に被覆する場合

コーティングする場合、通常該樹脂組成物を公知のビニルアルコール系溶媒に溶解又は分散して用いられる。該溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第 2 級ブチルアルコール、第 3 級ブチルアルコール、ベンジルアルコール等の低級アルコール、及びこれらと水(B)の混合物、更に該混合物に塩酸又は酢酸及びこれらのメチルエ

ルの共押出も可能である。

層構成は本願の EVOH 樹脂組成物層を A ( $A_1, A_2, \dots$ )、熱可塑性樹脂層を B ( $B_1, B_2, \dots$ )、必要に応じて設けられる接着剤層を C とする時、フィルム、シート、ボトル状であれば A/B の 2 層構造のみならず、A/B/A、B/A/B、 $B_1/B_2/A$ 、 $B/A_1/A_2$ 、 $A/B/A/B/A$ 、 $A_2/A_1/B/A_1/A_2$ 、 $A/C/B$ 、 $A/C/B/C/A$ 、 $B/C/A/C/B$ 、 $A/C/B/C/A/C/B$ 、 $A/C/B/C/A$  など任意の構成が可能であり、フィラメント状であれば A、B がバイメタル型、芯(A)-鞘(B)型、芯(B)-鞘(A)型あるいは偏心芯鞘型など任意の組合せが可能である。又、上記 A、B のいずれか又は両方に他方の樹脂をブレンドしたり、両樹脂の密着性を向上させる樹脂を配合したりすることもある。

かくして得られた単独又は積層成形物はそのまま空气中で硬化させることにより、樹脂中のアリルエーテル基が更に内部架橋するので、耐水性向上という所期の目的を達成することができるわけであるが、より積極的に内部架橋反応を行わしめて更に良好な物性を得るために、熱硬化又は紫外線・電子線等の光照射の手段によって、

ステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル等のエステルやジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等(C)を加えた混合液が最も好ましく使用される。混合組成(重量)としては(A)/(B)=10/90~90/10、好ましくは30/70~70/30、最も好ましい(C)を更に併用する場合、(A)と(B)の総重量に対して2~85重量%、より好ましくは5~40重量%となるように混合する。(A)/(B)の混合溶媒を用いた場合でも耐水性の良好な被覆膜は得られるが、(A)/(B)/(C)系においては、樹脂溶液の安定性、被覆膜の透明性などに更に優れている。尚、PVA系樹脂の場合であれば水単独溶媒の使用も可能である。

本発明において樹脂組成物が塗布される基材としては特に制限はなく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等の各種プラスチックのフィルム、シート、中空容器あるいは紙、セロファン、セルローズアセテート、天然ゴム、合成ゴム、金属等が挙げられる。かかる基材の膜厚は10~1000 $\mu$ 程度が適当である。本発明ではかかる基材に樹脂組成物を塗布して得られる積層物の形状でそのまま

包装材料として実用化されるのが普通であるが、必要であればかかる基材から得られた塗膜を剥離して単層フィルム、シート等としても使用可能である。

塗布の方法としてはローラーコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法その他任意の公知方法が適用できる。

又、基材の種類によっては樹脂組成物との接着力を向上させるため、表面酸化処理、火炎処理、アンカーコート処理、プライマー処理等が適宜実施可能である。

アンカー処理剤としてはポリウレタン系化合物やポリエステル・イソシアネート系化合物が好適に利用され得る。アンカーコート層の膜厚は0.05～3μ程度が実用的である。

樹脂組成物の溶液を基材に塗布した後、乾燥が行われる。乾燥温度は30～150℃好ましくは50～120℃程度の温度で3秒～5分程度加熱すれば良い。

溶液コーティングを行う場合にはアリルエーテル基の内部架橋のために乾燥時間を長く採る、即ち更に加熱することによってアリルエーテル基を反応させるよりは、光照射による方が成形物の物性により望ましい結果が得

着剤、建材などにも幅広く応用できるものである。

#### [実施例]

次に例をあげて本発明の組成物をさらに説明する。以下「部」とあるのは特にことわりのない限り重量基準で表わしたものである。

#### 使用したビニルアルコール系樹脂

- (A-1):エチレン含量40モル%、酢酸ビニル成分のケン化度99.0モル%、210℃における(以下条件同じ)メルトインデックス(MI)3.4のEVOH
- (A-2):エチレン含量25モル%、酢酸ビニル成分のケン化度99.2モル%、MI3.6のEVOH
- (A-3):エチレン含量55モル%、酢酸ビニル成分のケン化度98.3モル%、MI2.5のEVOH

#### 使用した官能基含有アリル化合物

- (B-1):イソホロンジイソシアナートのトリメチロルプロパンジアリルエーテルモノ付加物

られる。

以上の如く熔融成形、又は溶液コーティングにより得られた各種形態の成形物には必要に応じ、冷却処理、圧延処理、一軸又は二軸延伸処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は熔融コート処理、製袋加工、深しほり加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

#### [効果]

かくして本発明の樹脂組成物を用いることによって、従来ビニルアルコール系樹脂の最大の欠点とされていた耐水性を顕著に改善することができ、その結果、高温時においても優れた気体遮断性を保持しうるものとなるのである。勿論、該樹脂組成物によって得られる成形品はその他の物性も非常に良好である。

#### [作 用]

本発明の樹脂組成物は詳しく述べてきたように食品包装用を初めとする各種の包装用フィルム、容器、ビン、食品トレイ、シート、各種機器部品等の成形物に有用であるが、金属、紙あるいはプラスチック等の押出コーティング用、更には成形物以外の用途、例えば耐水性接

(B-2):イソホロンジイソシアナートのペンタエリスリトールトリアリルエーテルモノ付加物

(B-3):2・2・4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートのグリセリンジアリルエーテルモノ付加物

(B-4):グリシジルアリルエーテル

(B-5):エチレングリコールグリシジルアリルエーテル

#### 実施例1(熔融成形の例)

(A-1)の樹脂100部に対して、(B-1)のアリル化合物を各0.5、1.0、2.0、5.0部、及びベンゾインイソプロピルエーテル(以下BIPEと略す)を0.15部混合して、下記条件で熔融押出を行い、フィルム成形物(厚み30μ)を製造した。尚成形に要した時間は4分/Kgでアリル化合物を加えたことが原因と考えられるゲル化、その他のトラブルは認められなかった。

#### ○成形条件

押出機	40mm径押出機
スクリュウ	L/D=28,圧縮比3.2

ダイ フィッシュテールダイ  
 押出温度 シリレンダー先端部 230℃  
 ダイ 200℃  
 スクリュー回転数 30rpm

上記のフィルムに高圧水銀灯(80W/cm)にて10cmの距離から紫外線を5秒間照射した。

かくして得られたフィルムの耐水性(20℃×95%RHにおける吸湿速度を測定)、酸素透過性(20℃×96%RH及び20℃×ドライ状態において測定)、熱水溶解温度を評価測定した。

結果を第1表に示す。

尚、比較例として上記において使用した(B-1)の添加を省略した以外は同様にして得られたフィルムの性能を併せて示す。

以下、適宜(A-1)から(A-3)のビニルアルコール系樹脂及び(B-1)から(B-5)の官能基含有アリル化合物を組合せた樹脂組成物(アリル化合物の配合量は樹脂に対して5重量%)を使用し、以下に述べるフィルムの処理(光照射、加熱、常温放置)に応じて前記B I P E

(光照射の場合)、オクテン酸コバルト(日本化学産業株式会社製オクテックスCo、8%コバルト含有)とメチルエチルケトンパーオキサイド(日本油脂株式会社製パーマック-N)の混合物(加熱又は常温放置の場合)を樹脂組成物に対して0.15重量%添加して、先と同様にしてフィルムを製造した。

このフィルムを下記の条件で処理した後、その性能を評価した。

- ・光照射:前記に同じ
- ・加熱:フィルム温度を60~70℃に保って15分間熱風をあてる。
- ・常温:フィルムを20℃、60%RH雰囲気下に7日間放置

以上の結果を第2表にまとめて記す。

(以下余白)

第 1 表

	本発明の樹脂組成物				比較例
$[(B-1)/(A-1)] \times 100$	0.5	1.0	2.0	5.0	-
・吸湿速度(吸湿率:重量%)					
1日後	0.5	0.4	0.3	0.2	0.6
3日後	1.0	0.8	0.6	0.4	1.5
7日後	1.5	1.3	1.0	0.7	2.1
・酸素透過性(%)					
96%RH	7.3	6.8	5.9	4.1	8.2
ドライ状態	0.6	0.8	1.1	1.4	0.5
・熱水溶解温度(℃)	95	95	96	98	92

\*酸素透過性の単位は $g/m^2 \cdot 24hr$ である。(以下の表も同じ)

(以下余白)

第 2 表

樹脂組成物の配合割合	フィルム処理手段	樹脂組成物(吸湿率:重量%)	比較例				
			A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
1日後	光	0.03	0.03	0.05	0.07	23	5.4
3日後	光	0.03	0.03	0.05	0.07	25	5.3
7日後	常温	0.02	0.02	0.03	0.05	21	5.1
96%RH	光	0.02	0.02	0.04	0.06	22	5.2
ドライ状態	光	0.02	0.02	0.03	0.04	26	7.3
	加熱	0.02	0.02	0.03	0.04	23	7.1
	光	0.01	0.01	0.02	0.04	20	6.8
	加熱	0.01	0.02	0.02	0.04	21	7.0

(以下余白)

## 実施例2 (溶液コーティングの例)

水30%、イソプロピルアルコール50%、蟻酸20%を含む混合溶媒90部に(A-1)のビニルアルコール系樹脂100部と(B-4)の官能基含有アリル化合物5部の混合物を加え40~50℃にて約1時間撹拌し透明な溶液を調製した。一方膜厚50μmのポリエチレンテレフタレート製のフィルムにポリウレタン系接着剤100部、硬化剤6.5部、酢酸エチル900部からなるウレタン系化合物溶液を用いて膜厚3μmのアンカーコート処理を施した。

この様に処理したフィルムを液温25℃の前記塗液に浸漬し、直ちに70℃にて2分乾燥を行い、水分含量1.3%、iso-プロピルアルコール含量0.1%、蟻酸含量0.2%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(膜厚5μm)の塗膜を形成させた。

該積層物に対し、高圧水銀灯(80W/cm)にて10cmの距離から紫外線を5秒間照射した。

かくして得られた積層フィルムの透明性はヘイズ値16%(基材のヘイズ値14%、ASTM D1003-52に準拠)で表面物性も良好であった。

又耐水性、気体遮断性、熱水溶断温度についても評価測定を行ったところ第3表の如き結果となった。

上記と同様にして(A-1)から(A-3)のビニルアルコール系樹脂100部及び(B-4)と(B-5)の官能基含有アリル化合物5部を適当に組合せ、第3表に示す溶媒を使用して前記と同じ要領でポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗膜を形成させ、更に紫外線を照射して積層フィルムを得た。

このフィルムの透明性も非常に良好であった。

耐水性、気体遮断性、熱水溶断温度の測定結果を第3表にまとめて記す。

(以下余白)

第 3 表

樹脂組成物の組合せ	A-1 B-4	A-2 B-5	A-3 B-4
使用した溶媒 (組成重量比)	水/IPA/蟻酸 (30/55/15)	水/t-BuOH/DMS (35/55/10)	水/IPA (40/60)
吸湿速度(吸湿率:重量%)			
1日後	0.01	0.02	0.01
3日後	0.02	0.03	0.02
7日後	0.04	0.05	0.03
酸素遮断性			
96%RH	22	21	15.4
ドライ状態	7.2	5.0	11.3

\*略号の説明

IPA:イソプロピルアルコール, t-BuOH:t-ブチルアルコール,

DMS:ジメチルスルホキシド

特許出願人 日本合成化学工業株式会社